

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

| | |
|---|--|
| (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P) | (19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP) |
| (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A) | (12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A) |
| (11) 【公開番号】 特開平 9-316286 | (11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent Heisei 9-316286 |
| (43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 2 月 9 日 | (43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] December 9 (1997. 12.9), Heisei 9 |
| (54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物および複合成形体 | (54)[TITLE OF THE INVENTION] A thermoplastic-elastomer composition and a composit compact |
| (51) 【国際特許分類第 6 版】 C08L 53/02 LLY LLW C08F 8/50 MHY C08K 5/00 5/01 5/20 C08L 23/00 LCD LCN | (51)[IPC 6] C08L 53/02 LLY LLW C08F 8/50 MHY C08K 5/00 5/01 5/20 C08L 23/00 LCD LCN |
| 【 F I 】 C08L 53/02 LLY LLW | [FI] C08L 53/02 LLY LLW |

C08F 8/50 MHY

C08F 8/50 MHY

C08K 5/00

C08K 5/00

5/01

5/01

5/20

5/20

C08L 23/00 LCD

C08L 23/00 LCD

LCN

LCN

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 8

[NUMBER OF CLAIMS] 8

【出願形態】 O L

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 9

[NUMBER OF PAGES] 9

(21) 【出願番号】

特願平 8-130390

(21)[APPLICATION NUMBER]

Japanese Patent Application Heisei 8-130390

(22) 【出願日】

平成 8 年 (1 9 9 6) 5 月 2 4
日

(22)[DATE OF FILING]

May 24 (1996. 5.24), Heisei 8

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

000002093

[ID CODE]

000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

[NAME OR APPELLATION]

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目
5 番 3 3 号

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

浜中 達郎

Hamanaka, Tatsuro

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1
住友化学工業株式会社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

伊地知 靖人

Ichiji, Yasuto

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1
住友化学工業株式会社内

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

久保山 隆 (外 1 名)

Kuboyama, Takashi (and 1 other)

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

(修正有)

(Amendments Included)

【課題】

[SUBJECT OF THE INVENTION]

TPEとしてショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、軟化剤のブリード等の問題がなく、さらに機械的強度のより優れた熱可塑性樹脂組成物および複合成形体。

The thermoplastic-resin composition and the composit compact which are very flexible, less than 45 by Shore A hardness as TPE, which have no problem, such as feeling of stickiness and bleeding of softener, and which are more excellent in mechanical strength.

【解決手段】

(a) 芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体からなる重合体ブロック A と部分的にまたは完全に水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体からなる重合体ブロック B からなるブロック共重合体 100 重量部、(b) オレフィン系共重合体ゴム 100 重量部あたり、鉱物油系軟化剤を 20 ～ 150 重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム 50 ～ 400 重量部、(c) ポリオレフィン樹脂 2 ～ 100 重量部、および、(d) 鉱物油系軟化剤 50 ～ 350 重量部からなる組成物であり、かつ、(b) 成分の全量と、成分 (a) 及び (c) の一部、又は全量、及びを有機パーオキシドの存在下で熱処理して部分架橋せしめた組成物。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 数平均分子量 5,000 ～ 125,000 の芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体からなる重合体ブロック A を少なくとも 2 つ有し、かつ、数平均分子量 10,000 ～ 800,000 の部分的にまたは完全に水素添加された脂肪族共役ジエン炭

[PROBLEM TO BE SOLVED]

It is a composition which consists of

- (a) 100 weight-parts of block copolymers which consist of polymer block A which consists of aromatic mono-alkenyl or mono-alkenylidene hydrocarbon polymer, and polymer block B which consists of aliphatic conjugated-diene hydrocarbon polymer to which hydrogenation and addition was carried out partially or completely,
- (b) 50 to 400 weight-parts of oil-extended olefin-type copolymer rubber containing 20 to 150 weight-parts of mineral-oil type softeners per 100 weight of olefin-type copolymer rubber,
- (c) 2 to 100 weight-parts of polyolefin resin, and
- (d) 50 to 350 weight-parts of mineral-oil type softeners.

and, the composition which carried out partial crosslinking by heat-processing the whole quantity of the (b) component, and a part of component (a) and (c) or the whole quantities of them in the presence of the organic peroxide.

[CLAIMS]**[CLAIM 1]**

It is a composition which consists of (a) 100 weight-parts of block copolymers to which hydrogenation was carried out alternatively, and which consist of structure having at least two polymer blocks A (which consist of aromatic mono-alkenyl or mono-alkenylidene hydrocarbon polymer which number average molecular weight is 5,000-125,000), and at least one polymer block B (which consists of aliphatic

化水素重合体からなる重合体ブロックBを少なくとも1つ有する構造からなる選択的に水素添加されたブロック共重合体100重量部、

(b) 100℃ムーニー粘度 (ML_{1+4} 100℃) が、150～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量当たり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム50～400重量部、

(c) ポリオレフィン樹脂2～100重量部、および、

(d) 鉱物油系軟化剤50～350重量部からなる組成物であり、かつ、これらの各成分のなかで、まず成分(a)～(d)のうち、少なくとも(b)成分の全量と、成分(a)の一部、又は全量、及び成分(c)の一部又は全量の混合物を有機パーオキシドの存在下で熱処理して部分架橋せしめ、ついでこの部分架橋物と残りの成分とを配合してなり、硬度がショアーA硬度で45未満であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

conjugated-diene hydrocarbon polymer which number average molecular weight is 10,000-800,000, and to which hydrogenation was carried out partially or completely),

(b) 50 to 400 weight-parts of oil-extended olefin-type copolymer rubber which contains 20 to 150 weight-parts of mineral-oil type softeners per 100 weight of olefin-type copolymer rubber which 100 degree-C Mooney viscosity (ML_{1+4} 100 degree C) is 150-350,

(c) 2 to 100 weight-parts of polyolefin resin, and (d) 50 to 350 weight-parts of mineral-oil type softeners.

And, among components (a) - (d), it is made by heat-processing the blend of at least the whole quantity of the (b) component, a part of the (a) component or the whole quantity of it, and a part of the (c) component or the whole quantity of it in the presence of an organic peroxide, by carrying out partial crosslinking, , and by compounding this partially-crosslinked material and the remaining component subsequently, its hardness is less than 45 by Shore A hardness.

The thermoplastic-elastomer composition which is characterized by the above-mentioned.

【請求項2】

請求項1記載の組成物100重量部に(e) ポリオレフィン用帯電防止剤を0.03～2重量部添加することを特徴とする熱

[CLAIM 2]

A thermoplastic-elastomer composition, which adds 0.03 to 2 weight-parts of (e) antistatic agents for polyolefin to 100 weight-parts of the composition of Claim 1.

可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の組成物 100 重量部に (f) 高級脂肪酸アミドを 0.03～2 重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[CLAIM 3]

A thermoplastic-elastomer composition, which adds 0.03 to 2 weight-parts of (f) higher-fatty-acid amido to 100 weight-parts of compositions of Claim 1.

【請求項 4】

請求項 1 記載の組成物 100 重量部に (e) ポリオレフィン用帯電防止剤、0.03～2 重量部および (f) 高級脂肪酸アミドを 0.03～2 重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[CLAIM 4]

A thermoplastic-elastomer composition, in which they are an antistatic agent for (e) polyolefin, and 0.03 to 2 weight-parts to 100 weight-parts of compositions of Claim 1.

It reaches.

(f) Add 0.03 to 2 weight-parts of higher-fatty-acid amido.

【請求項 5】

ポリオレフィン樹脂 (c) が、ポリプロピレン樹脂又はプロピレン- α -オレフィン共重合体樹脂である請求項 1～4 のうちの一の請求項記載の組成物。

[CLAIM 5]

The composition of one of Claim 1-4 whose polyolefin resin (c) is polypropylene resin or the propylene- (alpha)- olefin copolymer resin given in a claim.

【請求項 6】

(d) 鉱物油系軟化剤が、パラフィン系軟化剤である請求項 1～4 のうちの一の請求項記載の組成物。

[CLAIM 6]

(d) The composition of one of Claim 1-4 whose straight-mineral-oil type softeners are paraffin-type softeners given in a claim.

【請求項 7】

請求項 1～4 のうちの一の請求項記載の組成物と熱可塑性樹脂が熱融着している複合成形体。

[CLAIM 7]

The composit compact of one of Claim 1-4 which a composition and a thermoplastic resin given in a claim are heat-fusing.

【請求項 8】

熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である請求項 7 記載の複合成形体。

[CLAIM 8]

The composit compact of Claim 7 whose thermoplastic resin is a polypropylene resin.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明は熱可塑性エラストマー組成物に関する。さらに詳しくは、ショアーA硬度で45未満の非常に優れた柔軟性を有し、かつベタツキ、軟化剤のブリード等の問題が無く、機械的物性がより優れた熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

This invention relates to a thermoplastic-elastomer composition. In more detail, it has less than 45 flexibility which was very excellent by Shore A hardness, and there are no problems, such as a breed of a stickiness and a softener, and a mechanical physical property is related with a more superior thermoplastic-elastomer composition.

【0002】**[0002]****【従来技術】**

熱可塑性エラストマー（以下、TPEと云う。）は加硫工程が不要であり、通常の熱可塑性樹脂の成形機で加工が可能と云う特徴を生かして自動車部品、家電部品、或は雑貨等を始めとする広い分野に於いて用途が開発されてきている。

[PRIOR ART]

The vulcanizing process of thermoplastic elastomer (henceforth TPE) is unnecessary. Taking advantage of the characteristics that machining is possible, the application has been developed in a wide range of fields including autoparts, household appliance components, miscellaneous goods, etc. with the forming machine of the usual thermoplastic resin.

【0003】

こうした中で最近、人が直接触

[0003]

These days, the material which is more

れる部位には、より柔軟性に優れた材料の方が感触が優れるとして好まれる傾向に有る。しかしながら、従来存在するTPEは種々のものがあるが、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得ようとするときさまざまな問題があった。例えばオレフィン系TPE組成物は、特開昭48-26838号公報等により公知であるが、更に本発明者らは特開平1-103639号に於いて、100℃ムーニー粘度 ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) が、150~350であるオレフィン系共重合体ゴムを使用して柔軟性、機械的強度、圧縮永久歪み等のバランスを改良した組成物を提案している。しかしこの方法を用いてもショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得ようとするとき成形品の外観が悪化するなどの限界があった。

【0004】

一方、スチレン系TPEとしては特開昭50-1472号、特開昭52-6551号公報等で水添ブロック共重合体、ポリオレフィン樹脂、及び鉱物油系軟化剤からなる組成物が公知である。この組成物は、常温で良好なゴム弾性を有し、成形加工性も良好である。更に軟化剤を増

excellent in flexibility tends to be preferred for a part which is touched directly by a person, since the material gives excellent feeling.

However, TPE which formerly exists has various thing.

When it was going to obtain less than 45 very flexible thing by Shore A hardness, there were various problems.

For example, an olefin-type TPE composition is public knowledge by the Unexamined-Japanese-Patent No. 48-26838 etc.

However, the present inventors sets in Unexamined-Japanese-Patent No. 1-103639 further, a 100-degree-C Mooney viscosity ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) has proposed the composition which improved the balance of a flexibility, a mechanical strength, a compression permanent deformation, etc. using the olefin-type copolymer rubber which is 150-350.

However, even if it used this procedure, when it was going to obtain less than 45 very flexible thing by Shore A hardness, there was a limit of the appearance of a formed product aggravating.

[0004]

On the other hand, the composition which consists of a hydrogenated block copolymer, polyolefin resin, and a straight-mineral-oil type softener in Unexamined-Japanese-Patent No. 50-1472, 52-6551 grade as a styrene type TPE is public knowledge.

This composition has good rubber elasticity at normal temperature, moldability is also good.

Furthermore, it can also obtain less than 45

量することによりショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得ることも可能である。しかしこの組成物に於いても、軟化剤を増量することが軟化剤のブリードを招き、また成形品表面のベタツキ感が悪化する欠点がある。この成形品のベタツキと類似の問題であるペレットの互着に対して、本発明者らは特開昭62-81443号公報に於いて高級脂肪酸アミドを添加する方法を提案している。ただしこの方法でも軟化剤の含有量の多いショアーA硬度で45未満の組成物では、ベタツキ感は減少するが成形品での軟化剤のブリードは発生し、限界があった。

【0005】

また、上記オレフィン系TPEと、水添ブロック共重合体の配合物を代表とするスチレン系TPEのブレンド物は、特開昭59-6236号公報で公知である。これは、水添ブロック共重合体とパーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム、非芳香族系ゴム用軟化剤、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂等の各成分を、まず水添ブロック共重合体を除く各成分のうち、少なくともパーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体の全量を有機パーオキサイドの存

very flexible thing by Shore A hardness by increasing the quantity of a softener.

However, there is a disadvantage in which increasing the quantity of a softener also in this composition invites bleeding of a softener, and the feeling of a stickiness on the faceside of a formed product aggravates.

The present inventors has proposed the procedure of adding a higher-fatty-acid amido in Unexamined-Japanese-Patent No. 62-81443 to a mutual attachment of the pellet which is a problem similar to the stickiness of this formed product.

However, although a feeling of a stickiness reduces at less than 45 composition by Shore A hardness with many contents of a softener also by this procedure, it generates bleeding of the softener in a formed product, there was a limit.

[0005]

Moreover, the blended material of the above-mentioned olefin type TPE and the styrene type TPE which makes the blend material of a hydrogenated block copolymer the representation is public knowledge in Unexamined-Japanese-Patent No. 59-6236.

This is a hydrogenated block copolymer and peroxide crosslinking type olefin-type copolymer rubber, each component, such as a softener for un-aromatic rubber, and a peroxide decomposition-type olefin resin, it heat-processes the whole quantity of a peroxide crosslinking type olefin-type copolymer in the presence of an organic peroxide at least among each component except a hydrogenated block



在下に熱処理して部分架橋せしめ、次いでこの部分架橋物と水添ブロック共重合体及び、残りの成分とを配合することを特徴としている。なお、この方法は明細書によると、パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴムとして用いられるゴムのムーニー粘度 ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) は、10～120との記載がある。更に得られる組成物は柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および成形加工性に優れるとの記載があり、必ずしもベタツキ感が改良されることが報告されているわけではないが、本発明者らはこの範囲のゴムを用いて同方法によりショアーA硬度で45未満のものを作成したが、その形成品はベタツキ感があり、望ましいものではなかった。

【0006】

そこで我々は、特開平3-292342号公報により、オレフィン系TPEとして100℃ムーニー粘度が150～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴムを用いることにより、このベタツキ感が改良されることを提案している。しかし柔軟化を図る余り機械的強度、伸びの高

copolymer first, carries out partial crosslinking, and is characterized by then compounding this partial crosslinked material, a hydrogenated block copolymer, and the remaining component. In addition, according to the specification in this procedure, the Mooney viscosity ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) of rubber used as peroxide crosslinking type olefin-type copolymer rubber has the description, 10-120.

Furthermore, the composition obtained is rich in a flexibility and there is a statement that it excels in a thermal deformation resistance, a mechanical strength, and moldability.

It is not necessarily reported that a feeling of a stickiness is improved.

However, the present inventors created less than 45 thing by Shore A hardness by this procedure using the rubber of this range.

However, the formation article has a feeling of a stickiness.

It was not a desirable thing.

[0006]

Then, by Unexamined-Japanese-Patent No. 3-292342, we are proposing that this feeling of stickiness is improved by using the oil-extended olefin-type copolymer rubber which contains 20 to 150 weight-parts of mineral-oil type softener per 100 weight-parts of olefin-type copolymer rubber as an olefin type TPE which 100-degree-C Mooney viscosity is 150-350.

However, the mechanical strength and the high physical property of elongation were not acquired, and the problem might produce them by the case just because it attained the

い物性は得られ難く、場合により問題が生じることがあった。 softening.

【0007】

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状において本発明が解決すべき課題は、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なTPEの、その成形品に於いてベタツキ感があり、また機械的物性が低いことを解決する点にある。本発明の目的は、TPEとしてショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、軟化剤のブリード等の問題がなく、さらに機械的強度のより優れた熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を用いた複合成形体を提供することにある。

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

The issue which this invention should solve under this situation is a feeling of a stickiness in the less than 45 formed product of very flexible TPE by Shore A hardness.

Moreover, a mechanical physical property is at the point which solves a low thing.

Objective of the invention is flexible in less than 45 abnormality by Shore A hardness as TPE, and there are no problems, such as bleeding of a feeling of a stickiness and a softener.

Furthermore, it is offering the thermoplastic-resin composition superior to that of the mechanical strength, and the composite compact using this thermoplastic-resin composition.

【0008】

[0008]

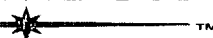
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、オレフィン共重合体ゴムと水添ブロック共重合体の一部または全量及びポリオレフィン樹脂の混合物の部分架橋物と、鉱物油系軟化剤を含む配合物に於いて、オレフィン系共重合体ゴムとして特定のムーニー粘度を有するオレフィン系共重合体ゴム

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

The present inventors did earnest examination, in order to solve the above-mentioned subject.

As a result, in a part of olefine-copolymer rubber, hydrogenated block copolymer or the whole quantity and the partial crosslinked material of the blend of polyolefin resin, and the blend material containing a straight-mineral-oil type softener, it uses the oil-extended olefin-type copolymer rubber which made the olefin-type copolymer rubber which has a



に特定の鉱物油系軟化剤を含有させた油展オレフィン系共重合体ゴムを用い、更にポリオレフィン用帯電防止剤及び／または高級脂肪酸アミドを添加することにより、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、等の問題がなく、機械的物性がより優れることを見出し、本発明を完成することに至った。

Mooney viscosity specific as olefin-type copolymer rubber contain a specific straight-mineral-oil type softener, furthermore, by adding the antistatic agent for polyolefin, and/or a higher-fatty-acid amido, it discovers less than 45 thing which it is very flexible, and there are no problems, such as a feeling of a stickiness, and a mechanical physical property is more excellent by Shore A hardness, it came to perfect this invention.

【0009】

即ち、本発明のうち一の発明は、

(a) 数平均分子量5,000～125,000の芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体からなる重合体ブロックAを少なくとも2つ有し、かつ、数平均分子量10,000～800,000部分的にまたは完全に水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体からなる重合体ブロックBを少なくとも1つ有する構造からなる選択的に水素添加されたブロック共重合体100重量部

(b) 100℃ムーニー粘度(ML_{1+4} 100℃)が、150～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量当たり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム50～400重量部

[0009]

That is, it is invention of one among this invention, (a) 100 weight-parts of block copolymers to which hydrogenation was carried out alternatively, and which consist of structure having at least two polymer blocks A (which consist of aromatic mono-alkenyl or mono-alkenylidene hydrocarbon polymer which number average molecular weight is 5,000-125,000), and at least one polymer block B (which consists of aliphatic conjugated-diene hydrocarbon polymer which number average molecular weight is 10,000-800,000, and to which hydrogenation was carried out partially or completely),

(b) 50 to 400 weight-parts of oil-extended olefin-type copolymer rubber which contains 20 to 150 weight-parts of mineral-oil type softeners per 100 weight of olefin-type copolymer rubber which 100 degree-C Mooney viscosity (ML_{1+4} 100 degree C) is 150-350,

(c) 2 to 100 weight-parts of polyolefin resin



(c) ポリオレフィン樹脂 2
～100重量部

(d) 鉱物油系軟化剤 50～
350重量部

からなる組成物であり、かつ、これらの各成分のなかで、まず成分(a)～(d)のうち、少なくとも(b)成分の全量と、成分(a)の一部、又は全量及び成分(c)の一部又は全量の混合物を有機パーオキシドの存在下で熱処理して部分架橋せしめ、ついでこの部分架橋物と残りの成分とを配合してなり、硬度がショアーA硬度で45未満であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物、および該組成物100重量部に対しさらに(e)ポリオレフィン用帯電防止剤0.03～2重量部および/または(f)高級脂肪酸アミド0.03～2重量部を添加してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に係るものである。

【0010】

また、本発明のうち他の発明は、上記の組成物と熱可塑性樹脂が熱融着している複合成形体に係るものである。

(d) 50 to 350 weight-parts of straight-mineral-oil type softeners

It is a composition which consists of these.

And it is the whole quantity of the (b) component at least among component (a) - (d) first in each of these component, it heat-processes and carries out partial crosslinking of a part of a part of component (a) or whole quantity and component (c), or the blend of the whole quantity in the presence of an organic peroxide, and, subsequently compounds this partial crosslinked material and the remaining component, hardness is less than 45 by Shore A hardness.

As opposed to the thermoplastic-elastomer composition characterized by the above-mentioned, and 100 weight-parts of this composition

Further

(e) Add 0.03 to 2 weight-parts of antistatic agents for polyolefin, and/or 0.03 to 2 weight-parts of (f) higher-fatty-acid amido.

It concerns on the thermoplastic-elastomer composition characterized by the above-mentioned.

【0010】

Moreover, other invention concerns on the composit compact which the above-mentioned composition and the above-mentioned thermoplastic resin are heat-fusing among this invention.

【0011】

【発明の実施の形態】

(i) 本発明において使用される水素添加されたブロック共重合体(a)の芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体ブロックAを構成する単量体は、スチレン、 α -メチルスチレンまたは第3-ブチルスチレン等であり、脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックBを構成する単量体は、ブタジエンまたはイソプレン等である。かかる水添ブロック共重合体の代表例は、スチレン-ブタジエン-スチレンの水素添加物でSEBS等の略称で呼ばれるもの、スチレン-イソプレン-スチレンの水素添加物でSEPS等の略称で呼ばれるもの等があり、米国シェルケミカル社より、クレイトン-G(KRATON-G)、クラレよりセプトン、旭化成よりタフテックという商品名でそれぞれ市販されているものがある。

【0012】

本発明に用いる水添ブロック共重合体としては最終製品におけるベタツキが少ないという観点よりSEPSタイプが好ましい。この水添ブロック共重合体はその全量を部分架橋する混合物に添加しても良いが、ややべ

[0011]

[EMBODIMENT OF THE INVENTION]

- 1 - The monomer which constitutes the aromatic mono-alkenyl of block-copolymer (a) or the mono-alkenylidene hydrocarbon-polymer block A which is used in this invention, and by which hydrogenation was carried out is styrene, α (alpha)-methylstyrene, or 3rd-butyl styrene.

The monomer which constitutes the aliphatic conjugated-diene hydrocarbon-polymer block B is a butadiene or an isoprene.

The representative example of this hydrogenated block copolymer has what is called in the abbreviation of SEBS etc. by the hydrogenated substance of styrene- butadiene styrene, a thing called in the abbreviation of SEPS etc. by the hydrogenated substance of styrene- isoprene- styrene, etc.

There are some which are marketed, respectively with the brand name which calls a Septon from Kraton G (KRATON-G) and Kuraray, and is called tough tech from an Asahi Chemical from USA ShellChemical.

[0012]

A SEPS type is more desirable than the viewpoint that there is little stickiness in a final product as a hydrogenated block copolymer which it uses for this invention.

This hydrogenated block copolymer may add that whole quantity to the blend which carries out partial crosslinking.



タツキ感が悪化する。一方、部分架橋する混合物に添加せずに、全量第2の工程で添加すると機械的物性が低くなる。従って架橋する混合物には水添ブロック共重合体の一部を添加し、残りは部分架橋しない状態で混合するのがより好ましい。部分架橋する混合物に添加する割合は、用いられる用途に応じ異なるが、水添ブロック共重合体全体の5%~95%が好ましい。

However, a feeling of a stickiness aggravates a little.

Without on the other hand adding to the blend which carries out partial crosslinking, if it adds by whole-quantity 2nd process, a mechanical physical property will become low.

Therefore, it adds a part of hydrogenated block copolymer to the blend to crosslink, as for the remainder, it is more preferable to mix in the state where it does not carry out partial crosslinking.

The ratio to add to the blend to which partial crosslinking is carried out varies depending on the application used, however 5% to 95% of the whole hydrogenated block copolymer is desirable.

【0013】

(i) 次に本発明の油展オレフィン系共重合体ゴム (b) で使用されるオレフィン系共重合体ゴムとは、例えばエチレン-プロピレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴム、エチレン-ブタジエン系共重合体ゴムの如く、オレフィンを主成分とする無定型ランダムな弾性共重合体である。これらの中で、特にエチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムが好ましい。非共役ジエンとしてはジシクロペタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデン

[0013]

(ii) Olefin-type copolymer rubber used in oil-extended olefin-type copolymer rubber (b) of this invention next, for example, it is an amorphous random elastic copolymer which has an olefin as a main component like ethylene-propylene type copolymer rubber, an ethylene-propylene nonconjugated diene rubber, and propylene butadiene type copolymer rubber.

Particularly in these, an ethylene-propylene-nonconjugated diene rubber is desirable.

As a nonconjugated diene, there are "dicyclopentadiene", a 1,4-hexadiene, a cyclooctadiene, methylene norbornene, ethylidene norbornene, etc.

However, particularly ethylidene "norbornene" is desirable.



ンノルボルネン等があるが、特にエチリデンノルボルデンが好ましい。より具体的な例としては、プロピレン含有量が10～55重量%、好ましくは20～40重量%、エチリデンノルボルネン含有量が1～30重量%、好ましくは3～20重量%のエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム（以下「EPDM」という。）であり、且つその100℃ムーニー粘度（ $ML_{1+4} 100^{\circ}C$ ）が、150～350、好ましくは170～300である。

As a more concrete example, they are 10 to 55 weight% of propylene contents, preferably they are 20 to 40 weight%, and 1 to 30 weight% of ethylidene norbornene contents, preferably it is 3 to 20 weight% of ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer rubber (henceforth "EPDM").

And the 100-degree-C Mooney viscosity ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) is 150-350, preferably it is 170-300.

【0014】

プロピレン含有量が10重量%より少ないと柔軟性が失われ、55重量%より多いと機械的特性が低下する。エチレリデンノルボルネン含有量が1%より少ないと機械的特性が低下し、30重量%より多いと射出成形性が低下する。100℃ムーニー粘度（ $ML_{1+4} 100^{\circ}C$ ）が、150より低いと最終成形品に於けるベタツキ感が悪化する。然るに、ムーニー粘度が150～350のEPDMを用いると、ベタツキが改良され、機械的特性も改善される。なお、EPDMは公知の方法で製造されたものを用いることができる。

[0014]

A flexibility will be lost if there are few propylene contents than 10 weight%, if more than 55 weight%, mechanical characteristics will fall.

If there are few "echireriden" norbornene contents than 1%, mechanical characteristics will fall, if more than 30 weight%, injection moldability will fall.

If a 100-degree-C Mooney viscosity ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) is lower than 150, the feeling of a stickiness in the last formed product will aggravate.

Thus, if EPDM which Mooney viscosity is 150-350 is used, stickiness will be improved.

Mechanical characteristics is also improved.

In addition, EPDM can use what was manufactured by the procedure of public knowledge.



【0015】

(iii) 本発明の油展オレフィン系共重合体ゴムで用いられる鉱物油系軟化剤とは、加工性の改良や機械的特性を改良する目的で配合される高沸点の石油留分でパラフィン系、ナフテン系又は芳香族系等があるが、パラフィン系が特に好ましく用いられる。芳香族成分が多くなると汚染性が強くなり、透明製品或は明色製品を目的とする用途に限界を生じ、好ましくない。

[0015]

(iii) There are a paraffin type, a naphthene-type, or aromatic etc. by the petroleum distillate of the high boiling point compounded with the straight-mineral-oil type softener used with the oil-extended olefin-type copolymer rubber of this invention in order to improve improvement and mechanical characteristics of workability.

However, particularly a paraffin type is used preferably.

A staining will become strong if the aromatic component increases, it produces a limit for the application aiming at pellucide products or bright-color products, and is not desirable.

【0016】

(iv) 本発明において油展オレフィン系共重合体ゴム(b)は、オレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり鉱物油系軟化剤を20～150重量部、好ましくは30～120重量部含有するものである。20重量部より少ないと、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得る為に、次の工程で鉱物油系軟化剤(d)を多量に添加する必要がある、その結果、ベタツキ感が悪化する。一方、150重量部より多くなると可塑性が著しく増加し、部分架橋物とした後に於ても、互着等の問題が生じ、その取扱いに支障をきたす。

[0016]

(iv) Oil-extended olefin-type copolymer rubber (b) is 20 to 150 weight-parts about straight-mineral-oil type softener per 100 weight-parts of olefin-type copolymer rubber in this invention, preferably it contains 30 to 120 weight-parts.

If less than 20 weight-parts, in order to obtain less than 45 very flexible thing by Shore A hardness, it is necessary to add straight-mineral-oil type softener (d) so much by a next process.

As a result, a feeling of a stickiness aggravates. On the other hand, if it increases more than 150 weight-parts, a plasticity will increase remarkably, after considering it as a partial crosslinked material, problems, such as a mutual attachment, arise, and it interferes with the handling.

【0017】

オレフィン系共重合体ゴムの油展方法は公知の方法が用いられる。例えば、ロールやバンバリーミキサーのような装置を用い、オレフィン系共重合体ゴムと鉱物油系軟化剤を機械的に混練する方法で油展する方法、あるいはオレフィン系共重合体ゴム溶液に所定量の鉱物油系軟化剤を添加し、その後、スチームストリッピング等の方法により脱溶媒して得る方法などがある。このうち好ましい油展方法としてはオレフィン系共重ゴム溶液を用いる方法であり、オレフィン系共重合体ゴム溶液は重合で得られるオレフィン系共重合体ゴム溶液を用いる方が、操作が容易である。

[0017]

As for the oil-extended procedure of olefin-type copolymer rubber, the procedure of public knowledge is used.

For example, it adds the straight-mineral-oil type softener of a predetermined amount to the procedure of carrying out an oil extended to olefin-type copolymer rubber by how to mull a straight-mineral-oil type softener mechanically, or an olefin-type copolymer rubber solution using a roll or an apparatus like a Banbury mixer, there is the procedure of after that acquiring by carrying out desolvent by procedure, such as a steam stripping, etc.

Among these, it is the procedure an olefin type uses a heavy rubber solution as the desirable oil-extended procedure.

An operation is easier if the olefin-type copolymer rubber solution obtained by polymerization is used for an olefin-type copolymer rubber solution.

【0018】

(V) 本発明において使用されるポリオレフィン樹脂(c)は、ポリプロピレン樹脂又はプロピレンと炭素数が2個以上の α -オレフィンとの共重合体樹脂である。炭素数が2個以上の α -オレフィンの具体例としてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、1-4-メチル-1-ペンテン、1-オクタン等がある。これらポ

[0018]

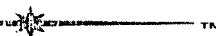
(V) Polypropylene resin or propylene, and carbon number of polyolefin resin (c) used in this invention are copolymer resin with a 2 or more (alpha)-olefin.

Carbon number has ethylene, 1-butene, 1-pentene, a 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 1-decene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-octane, etc. as an example of a 2 or more (alpha)-olefin.

The melt flow rate of these polyolefin resin is 0.1/100 g/10min.

Preferably it is the range of 0.5 to 50 g/10min.

Even if a melt flow rate is smaller than 0.1



リオレフィン樹脂のメルトフローレートは0.1/100g/10分であり、好ましくは0.5~50g/10分の範囲である。メルトフローレートが0.1g/10分より小さくても100g/10分大きくても加工性に問題点が生じてくる。

g/10min. and it is large 100 g/10min., a trouble arises in workability.

【0019】

又、本発明の油展オレフィン系共重合体ゴム (b) と水添ブロック共重合体 (a) の一部または全量及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部または全量を、有機パーオキシドの存在下で熱処理してなる部分架橋物に於いて、ポリオレフィン樹脂 (c) の量が5重量%より少ないと流動性が低下して成形品の外観不良を招く。

[0019]

Moreover, it sets a part or the whole quantity of a part of oil-extended olefin-type copolymer rubber (b) of this invention, hydrogenated-block-copolymer (a) or the whole quantity, and polyolefin resin (c) to the partial crosslinked material which it heat-processes in the presence of an organic peroxide, if there is less quantity of polyolefin resin (c) than 5 weight%, a fluidity will fall and it will cause the poor appearance of a formed product.

【0020】

(v i) 油展オレフィン系共重合体ゴム (b)、水添ブロック共重合体 (a) の一部または全量及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部又は全量からなる混合物を部分架橋させる有機パーオキシドとしては、2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシノー 3, 1, 3-ビス (t-ブチルパーオキシ) イソプロピル) ベン

[0020]

(vi) As organic peroxide which carries out partial crosslinking of the blend which consists of part or whole quantity of a part of oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), hydrogenated-block-copolymer (a) or whole quantity, and polyolefin resin (c), 2,5- dimethyl- 2,5- di (t- butylperoxy) hexane, the 2,5- dimethyl- 2,5- di (t- butylperoxy) hexyne- 3, 1,3-bis (t- butylperoxy isopropyl) benzene, there are 1,1- di (t- butylperoxy) 3,5,5-trimethyl cyclohexane, the 2,5- dimethyl- 2,5- di (peroxy benzoyl) hexyne- 3, a dicumyl peroxide, etc. Particularly in these, a 2,5- dimethyl- 2,5- di (t-

ゼン、1, 1-ジ (t-ブチルパーオキシ) 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (パーオキシベンゾイル) ヘキシナー3、ジクミルパーオキシド等がある。これらの中では臭気性、スコーチ性の点で特に2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサンが好ましい。

butylperoxy) hexane is desirable in respect of odor property and scorching property.

【0021】

有機パーオキサイドの添加量は、油展オレフィン系共重合体ゴム (b) と水添ブロック共重合体 (a) 及びポリオレフィン樹脂 (c) の合計100重量部に対して0.005~2.0重量部、好ましくは0.01~0.6の範囲で選ぶことが出来る。0.005重量部未満では架橋反応の効果が小さく、2.0重量部を超えると反応の制御が難しく、又経済的にも有利ではない。

[0021]

The additional amount of an organic peroxide is 0.005 to 2.0 weight-parts to a total of 100 weight-parts of oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), hydrogenated-block-copolymer (a), and polyolefin resin (c), preferably it can choose in 0.01-0.6.

If it is less than 0.005 weight-part, the effect of the crosslinking reaction is small, and if it exceeds 2.0 weight-parts, control of reaction is not difficultly and economically advantageous.

【0022】

(vii) 本発明に於ける油展オレフィン系共重合体ゴム (b) と水素添加ブロック共重合体 (a) の一部または全量、及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部または全量の混合物の部分架橋物を製造する際に、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トルイレンビスマレイ

[0022]

(vii) Part or whole quantity of oil-extended olefin-type copolymer rubber (b) and hydrogenation block-copolymer (a) in this invention, and when a part of polyolefin resin (c) or the partial crosslinked material of the blend of the whole quantity is manufactured, a N,N'-m-phenylene bismaleimide, the toluylene bismaleimide, peroxide crosslinking assisting agents, such as P-quinone di-oxime,



ミド、P-キノンジオキシム、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン等のパーオキサイド架橋助剤、又はジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性のビニルモノマーを配合することが出来る。このような化合物の配合により、均一且つ緩和な架橋反応と、オレフィン系共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂との間で反応が起こり、機械的物性を向上させることが可能である。

【0023】

パーオキサイド架橋助剤又は多官能性ビニルモノマーの添加量は油展オレフィン系共重合体ゴムと水添ブロック共重合体及びポリオレフィン樹脂の合計10重量部に対して、0.01～4.0重量部の範囲で選ぶことが出来る。好ましくは0.05～2.0重量部である。0.01重量部未満では効果が現れ難く、4重量部超えることは経済的に有利ではない。

【0024】

(iix) 本発明の第2の工程、すなわち、油展オレフィン

nitrobenzene, a diphenylguanidine, and a trimethylol propane, or it can compound polyfunctional vinyl monomers, such as divinylbenzene, an ethylene-glycol dimethacrylate, a polyethyleneglycol dimethacrylate, a trimethylol-propane trimethacrylate, and an allyl methacrylate.

By blending of such a compound, reaction can occur between the uniform and mild crosslinking reaction, and olefin-type copolymer rubber and polyolefin resin, and it can improve a mechanical physical property.

[0023]

It can choose the additional amount of a peroxide crosslinking assisting agent or a polyfunctional vinyl monomer in 0.01 to 4.0 weight-parts to a total of 100 weight-parts of oil-extended olefin-type copolymer rubber, a hydrogenated block copolymer, and polyolefin resin.

Preferably it is 0.05 to 2.0 weight-parts.

It is not economically advantageous for an effect not to show up, if it is less than 0.01 weight-part, and to obtain 4 over weight part.

[0024]

(iix) 2nd process of this invention, namely, the partial crosslinked material which consists of a

系共重合体ゴム (b)、水素添加ブロック共重合体 (a) の一部または全量、ポリオレフィン樹脂 (c) の一部又は全量からなる部分架橋物と、水素添加されたブロック共重合体 (a) の残り及び鉱物油系軟化剤 (d) 等を混合する工程に於て使用される鉱物油系軟化剤 (d) とは、加工性の改良や機械的特性を改良する目的で配合される高沸点の石油留分でパラフィン系、ナフテン系又は芳香族系等があるが、パラフィン系が特に好ましく用いられる。芳香族成分が多くなると汚染性が強くなり、透明製品或は明色製品を目的とする用途に限界を生じ、好ましくない。この鉱物油系軟化剤 (d) は、油展オレフィン系共重合体ゴムの中の鉱物油系軟化剤と同じものを用いてもよいし、粘度等が異なるものを用いてもよい。

【0025】

(ix) 本発明において添加するポリオレフィン用帯電防止剤 (e) の具体例として以下のようなものがある。すなわち、

(イ) 第一級アミン塩、第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、ピリジン誘導体等のカチオン系のもの、(ロ) 硫酸化油、石ケン、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫

part or the whole quantity of a part of oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), hydrogenation block-copolymer (a) or the whole quantity, and polyolefin resin (c), there are a paraffin type, a naphthene-type, or aromatic etc. by the petroleum distillate of the high boiling point compounded with straight-mineral-oil type softener (d) used in the process which mixes the remainder of block-copolymer (a), straight-mineral-oil type softener (d), etc. by which hydrogenation was carried out in order to improve improvement and mechanical characteristics of workability.

However, a paraffin type is used especially preferable.

A staining will become strong if the aromatic component increases, it produces a limit for the application aiming at pellucide products or bright-color products, and is not desirable.

The same thing as the straight-mineral-oil type softener in oil-extended olefin-type copolymer rubber may be used for this straight-mineral-oil type softener (d), and that from which a viscosity etc. differs may be used for it.

[0025]

(ix) There is the following as an example of antistatic-agent (e) for polyolefin which it adds in this invention.

Namely, cationics, such as a (i) primary amine salt, tertiary amine, a quaternary ammonium compound, and pyridine derivative, (ro) Sulfated oil, a soap, sulfation ester oil, sulfation amido oil, sulfuric-ester salts of an olefin, the thing of anionics, such as fatty-alcohol sulfuric-ester salt, alkyl sulfuric-ester salt, a

酸エステル塩類、脂肪アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン系のもの、(ハ) 多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪アミノまたは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール等の非イオン系のもの、(ニ) カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体等の両性系のものが一般に使用可能であるが、特に非イオン系、中でもポリオキシエチレンアルキルアミンやポリオキシエチレンアルキルアミドないしそれらの脂肪酸エステル、グリセリンの脂肪酸エステル等が好ましい。

fatty-acid ethyl sulfonate, an alkyl naphthalene sulfonate, an alkyl benzenesulfonate, a succinic-acid ester sulfonate, and phosphoric-acid-ester salt, (ha) Ethylene oxide addition product of partial fatty acid ester of a polyhydric alcohol, and a fatty alcohol, the ethylene oxide addition product of the fatty acid, a fat amino, or the ethylene oxide addition product of a fatty-acid amido, the thing of nonionic, such as the ethylene oxide addition product of an alkylphenol, the ethylene oxide addition product of an alkyl naphthol, the ethylene oxide addition product of partial fatty acid ester of a polyhydric alcohol, and polyethyleneglycol, (ni) Although amphoteric types, such as the carboxylic acid derivative and imidazoline derivative, can generally use it, the polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene alkylamides or those fatty acid ester, fatty acid ester of glycerol, etc. are particularly desirable also in nonionic.

【0026】

上記の帯電防止剤は、単一の種類のものを用いても、2種以上の混合物を用いても良い。また、

[0026]

A 2 or more types of blend may be used for the above-mentioned antistatic agent, using a single kind.

その添加量は本発明の熱可塑性エラストマー組成物 100 重量部に対し、約 0.03 ~ 2 重量部、好ましくは約 0.04 ~ 1 重量部添加される。添加割合をこれ以上にすると、表面への滲出、熱可塑性エラストマーの物性低下がおこり、好ましくない。この帯電防止剤の添加により、ショアー A 硬度で 45 未満の非常に柔軟な成形品に於て、更にベタツキ感のない成形品が得られる。また、ベタツキ感及び軟化剤のブリードがなくなることによる埃等の付着が減少すると同時に、帯電防止剤本来の働きである帯電性が減少し、帯電による埃の付着も減少する。一方、成形品表面の性状として、滑り性が望まれる場合があるが、これに対しては帯電防止剤と同時に高級脂肪酸アミドを併用することができる。但し、この組成物の一成分として、オレフィン系共重合体ゴムを含んで動的に熱処理された部分架橋物を使用せずに、水素添加ブロック共重合体 (a) とポリオレフィン樹脂 (c) 及び鉱物油系軟化剤 (d) の配合物のみでショアー A 硬度で 45 未満の非常に柔軟な成形品を得ようとする、帯電防止剤 (e) を添加しても軟化剤のブリードは避けられない。

Moreover, the additional amount is about 0.03 - 2 weight-part to 100 weight-parts of thermoplastic-elastomer compositions of this invention, preferably about 0.04 - 1 weight-part adding is carried out.

If the adding ratio is carried out more than this, the exudation to a faceside and the physical-property fall of thermoplastic elastomer start, and it is not desirable.

By adding of this antistatic agent, the formed product which does not have a feeling of a stickiness further is obtained in less than 45 very flexible formed product by Shore A hardness.

Moreover, the charging property which is the role of antistatic-agent original reduces at the same time adhesion of the dust by bleeding of a feeling of a stickiness and a softener being lost etc. reduces, adhesion of the dust by electrical charging also reduces.

On the other hand, slip property may be desired as quality on the faceside of a formed product. However, to this, it can use a higher-fatty-acid amido together simultaneously with an antistatic agent.

However, it does not use the partial crosslinked material which includes olefin-type copolymer rubber and dynamically heat-processed as one component of this composition, if it is going to obtain less than 45 very flexible formed product by Shore A hardness only by the blend material of hydrogenation block-copolymer (a), polyolefin resin (c), and straight-mineral-oil type softener (d), the breed of a softener will not be avoided even if it adds antistatic-agent (e).

【0027】

また、オレフィン系共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂 (b) の部分架橋物を用いる場合であっても、オレフィン系共重合体ゴムとして、ムーニー粘度 ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) が $10 \sim 120$ の通常の範囲のものをを用いたのでは、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟な成形品に於て、ベタツキ感、機械的強度等で良好なものが得られない。

[0027]

Moreover, it is even if it is a case where the partial crosslinked material of olefin-type copolymer rubber and polyolefin resin (b) is used, if the Mooney viscosity ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) used the usual range of 10-120 as olefin-type copolymer rubber, a good thing is not obtained by the feeling of a stickiness, a mechanical strength, etc. in less than 45 very flexible formed product by Shore A hardness.

【0028】

従って、これらのバランスを考慮した成形品を得るためには、オレフィン系共重合体ゴムとしてムーニー粘度 ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) が $150 \sim 350$ であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム (b) の使用が必須である。

[0028]

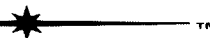
Therefore, in order to obtain the formed product which considered these balance, it is indispensable to use oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), which contains 20 to 150 weight-parts of mineral-oil type softeners per 100 weight-parts of olefin-type copolymer rubber which Mooney viscosity ($ML_{1+4} 100^{\circ}C$) is 150-350, as olefin-type copolymer rubber.

【0029】

(X) 本発明において添加する高級脂肪酸アミド (f) の具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの飽和脂肪酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブライジン酸アミド、エライジン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド、メチレンビスス

[0029]

(X) As example of higher-fatty-acid amido (f) which it adds in this invention, saturated fatty acid amido, such as laurin acid amide, a palmitic-acid amido, a stearic-acid amido, and a behenic-acid amido, unsaturated fatty acid amido, such as an erucic-acid amido, oleic amide, brei gin acid amide, and an elaidic-acid amido, bis fatty-acid amido, such as a methylene bis stearic-acid amido, methylene bis oleic amide, an ethylenebis stearic-acid



テアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどのビス脂肪酸アミドなどが用いられる。

amido, and ethylenebis oleic amide, etc. are used.

【0030】

特に好ましい高級脂肪酸アミドとしては、融点が約70℃から110℃の範囲の化合物である。上記の高級脂肪酸アミドの添加量は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、約0.03～2重量部、好ましくは約0.04～1重量部添加される。添加割合をこれ以上にすると、表面への高級脂肪酸アミドの滲出、熱可塑性エラストマーの物性低下が起こり、好ましくない。

[0030]

As an especially preferable higher-fatty-acid amido, melting point is a compound of the range of about 70 to 110 degrees C.

The additional amount of the above-mentioned higher-fatty-acid amido is about 0.03 - 2weight-part to 100 weight-parts of thermoplastic-elastomer compositions of this invention, preferably about 0.04 - 1weight-part adding is carried out.

If the adding ratio is carried out more than this, exudation of the higher-fatty-acid amido to a faceside and the physical-property fall of thermoplastic elastomer start, and it is not desirable.

【0031】

(xi) 次に、本発明の熱可塑性エラストマー(TPE)組成物の具体的な製造方法につき以下説明する。

[0031]

(xi) Next, demonstrate below per concrete manufacturing method of the thermoplastic-elastomer (TPE) composition of this invention.

【0032】

本発明のTPE組成物の製造に於ては、部分架橋物を製造する第1工程と、得られた部分架橋物と残りの成分とを配合する第2工程よりなる。

[0032]

It is 1st process which manufactures a partial crosslinked material in manufacture of the TPE composition of this invention, it consists of 2nd process which compounds the obtained partial crosslinked material and the remaining component.

【0033】

まず、第1工程に於ては、油展オレフィン系共重合体ゴム (b)、水素添加ブロック共重合体 (a) の一部または全量、ポリオレフィン樹脂 (c) の一部または全量、及び有機パーオキサイド、必要に応じ更に架橋助剤等を特定の割合で混合し、動的に熱処理する。即ち溶融して混練する。混合混練装置としては従来より公知の非開放型バンバリーミキサー、二軸押出機等が用いられる。混練温度は150℃～300℃で1～30分位行えばよい。

【0034】

油展オレフィン系共重合体ゴム (b)、水素添加ブロック共重合体 (a) ポリオレフィン樹脂 (c)、及び有機過酸物等を混合、混練する際の好ましい方法としては、油展オレフィン系共重合体ゴム (b) と水素添加ブロック共重合体 (a) の一部または全量及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部または全量の混合物、必要により更に架橋助剤等を所定の割合で配合し、公知の非開放型混練機のバンバリーミキサー等を用いて150～250℃の温度範囲で充分混練均一化を図った後、この組成物を有機パーオキサイドとタンブラ

[0033]

First, it mixes the crosslinking assisting agent etc. at specific ratio further in 1st process a part of a part of oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), hydrogenation block-copolymer (a) or whole quantity, polyolefin resin (c) or the whole quantity and an organic peroxide, and if needed, it heat-processes dynamically.

That is, it melts and mulls.

As a mixing mixing apparatus, the non-open type Banbury mixer of public knowledge, a twin-screw extruder, etc. are used conventionally.

What is sufficient is just to perform mixing temperature at 150 degree C-300 degree C for about 1-30 minutes.

[0034]

As the desirable procedure at the time of mixing and kneading oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), hydrogenation block-copolymer (a), polyolefin resin (c), and an organic peroxy acid thing, etc., it compounds oil-extended olefin-type copolymer rubber (b), a part of hydrogenation block-copolymer (a) or the whole quantity of it, and a part of polyolefin resin (c) or the whole quantity of it, furthermore the crosslinking assisting agent etc. if necessary, at predetermined ratio.

After attaining mixing homogenization enough by a 150 - 250-degree C temperature range using the Banbury mixer of the non-open type kneader of public knowledge etc., it blends this composition sufficiently with internal mixers, such as an organic peroxide, a tumbler, or a

一又はスーパーミキサー等の密閉式混合機で十分にブレンドする。次いで、このブレンド物を強混練力の得られる二軸押出機を用いて、200℃～300℃で動的に熱処理をして得ることが出来る。

【0035】

次に第2工程では、第1工程で得られた部分架橋物と残りの成分、すなわち水素添加されたブロック共重合体(a)の残り、ポリオレフィン樹脂(c)、鉍物油系軟化剤(d)とを混練する。この混練には、2軸押出機、バンバリーミキサー、ロール等が用いられる。なお、特公昭59-6236号公報に開示されているように、部分架橋物以外の成分を予め混練しておき、この混練物と部分架橋物をドライブレンドする方法も適用できる。また、本発明に於ける帯電防止剤(e)及び／または高級脂肪酸アミド(f)の添加は、上記のいずれの工程で添加してもよく、さらにポリオレフィン樹脂でマスターバッチ化したものを添加したり、最終ペレットに表面にドライブレンドにより付着させる方法も適用できる。

【0036】

本発明のTPE組成物には必要に応じて、無機充填剤、酸化防

super mixer.

Subsequently, it can obtain this blended material by heat-processing dynamically at 200 degree C-300 degree C using the twin-screw extruder from which strong mixing power is acquired.

[0035]

Next, in 2nd process, it mulls the partial crosslinked material obtained in 1st process, the remaining component, i.e., the remainder of block-copolymer (a) by which hydrogenation was carried out, polyolefin resin (c), and straight-mineral-oil type softener (d).

A biaxial extruder, a Banbury mixer, a roll, etc. are used for this mixing.

In addition, it mulls component other than a partial crosslinked material beforehand, and can also apply the procedure of carrying out the dry blend of this kneaded material and the partial crosslinked material as indicated by Japanese Patent Publication No. 59-6236.

Moreover, it is sufficient to add adding of antistatic-agent (e) in this invention, and/or higher-fatty-acid amido (f) in said any process, furthermore, it adds what was masterbatch-ized by polyolefin resin, the procedure of making it adhere to a faceside with a dry blend is also applicable to the last pellet.

[0036]

It can compound auxiliary materials, such as an inorganic filler, antioxidant, a weatherproofing

止剤、耐候剤、着色顔料等の副資材を配合することができる。副資材は本組成物を製造するいかなる段階においても、加工時又は加工後の製品の使用時においても配合することが可能である。

【0037】

本発明の複合体は上記の組成物と、熱可塑性樹脂とを熱融着させた複合成形体である。上記の組成物は既に述べたように、人が直接触れる場所に使用され、優れた感触を提供することができるが、材料として非常に柔軟な為、用途により硬い材料との複合化が望ましいことがある。この際、本組成物は熱可塑性樹脂と接着剤なしで複合化が可能である。この複合化は、射出成形であれば、2色成形機、押出成形であれば多層押出機として既に公知である成形機、成形法を使用することができる。射出成形の場合、熱可塑性樹脂、本発明の柔軟な組成物、何れから先に成形してもかまわない。なお、熱可塑性樹脂としては、リサイクル性、耐熱性及び剛性の観点から、ポリプロピレン系樹脂が好ましい。更にポリプロピレン系樹脂として汎用のポリプロピレン以外にガラス繊維、タルク等の無機フィラーで強化した高い剛性のものを効果的に用

agent, and a color pigment, with the TPE composition of this invention as required.

In any phase of manufacturing this composition, it can compound an auxiliary material at the time of machining or use of the product after machining.

[0037]

The composite body of this invention is a composite compact which heat-fused the above-mentioned composition and the thermoplastic resin.

The above-mentioned composition is used for the place where a human touches directly, as already stated, it can offer the outstanding feel. However, since it is very flexible as a material, composing with a hard material is sometimes desirable with an application.

Under the present circumstances, composing of this composition is possible without a thermoplastic resin and an adhesive.

If this composing is injection moulding, and it is 2 color forming machine and extrusion molding, it can use the forming machine and molding method which are already public knowledge as a multi-layer-extrusion machine.

In the case of injection moulding, it is sufficient to form first from a thermoplastic resin, the flexible composition of this invention, and any.

In addition, as a thermoplastic resin, recycling efficiency and a heat-resistant and rigid viewpoint to a polypropylene resin is desirable.

Furthermore, it can use effectively the rigid high thing reinforced with inorganic fillers, such as glass fiber and a talc, in addition to

いることができる。

polypropylene general purpose as a polypropylene resin.

【0038】

本発明によるエラストマー組成物および複合成形体の用途としては、自動車部品用途では、インストルメントパネル、ドアトリム、センターピラー、コンソールボックス、グローブボックス、アームレスト、ステアリングホイールパッド等の各種内装材表皮、及びパッキン材がある。家電用途では家電機器本体の表皮層、足ゴム、各種パッキン材等がある。スポーツ用品ではゴルフクラブのグリップ、テニス、バドミントンのラケットのグリップ等がある。また日用品雑貨類、玩具にも使用できる。

[0038]

As the application of the elastomer composition by this invention, and a composite compact, for an autoparts application, there are various interior-material epidermis, such as an instrument panel, a door trim, center-pillar, a console box, a glove box, an armrest, and a steering-wheel pad, and a packing material.

For a household appliance application, there are an epidermis layer of the main body of a domestic appliance, leg rubber, various packing materials, etc.

In sporting goods, there is a grip of the racket of the grip of a golf club, tennis, and badminton etc.

Moreover, it can use it also for daily-necessaries miscellaneous goods and a toy.

【0039】

【実施例】

以下、実施例によって本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。尚、これらの実施例および比較例における物性測定に用いた試験方法は以下の通りである。

[0039]

[EXAMPLES]

Hereafter, an Example demonstrates the content of this invention concretely.

This invention is not limited by the these Example.

In addition, the test method used for the physical-property measurement in these Examples and Comparative Example is as follows.

【0040】

(1) ムーニー粘度 (ML₁₊₄)

[0040]

(1) Mooney viscosity (ML₁₊₄ 100(degree C))

100℃) (以下「粘度」とい
う。) : ASTM D-927-5
7Tに準拠した。EPDMの粘
度 (ML₁) については下式で
算出した。

$$\log (ML_1 / ML_2) = 0.0066 (\text{APHR})$$

ML₁ : EPDMの粘度

ML₂ : 油展EPDMの粘度

(henceforth a "viscosity") : it was based on
ASTMD-927-57T.

About the viscosity (ML₁) of EPDM, it computed
in the following Formula.

$$\log (ML_1 / ML_2) = 0.0066 (\text{LAMBDA}) (\text{PHR})$$

The viscosity of ML₁:EPDM

ML₂: The viscosity of the oil extended EPDM

APHR : EPDM 100重
量部当たりの油展量

(2) 硬度 : ASTM D-
2240に準拠した。(Aタイ
プ、瞬間値)

(3) 破断点応力 : JIS K
-6301に準拠した。(JIS
-3号ダンベル、引張り速度2
00mm/min)

(4) 破断点伸び : 同上

(5) 圧縮永久歪み : JIS
K-6301に準拠した。(7
0℃または100℃、22Hr、
圧縮率25%)

(6) 射出成形 : 日精樹脂F
S-75N型射出成形機使用
成形温度220℃、金型温度5
0℃、射出10秒、冷却30秒、
射出圧力は金型内に完全に充填
する為に必要な最低充填圧力プ
ラス2.5kg/cm²、金型
形状150mm×90mm×2
mmピンゲード使用。

(7) ベタツキ感

(LAMBDA) It is the amount of thing oil
extendeds per 100 weight parts of PHR:EPDM.

(2) Hardness : it was based on
ASTMD-2240.

(A type, a moment value)

(3) Breaking-point stress : it was based on
JISK-6301.

(A JIS-No. 3 dumbbell, 200 mm/min of drawing
velocity)

(4) Elongation at break : same as the above

(5) Compression permanent deformation : it
was based on JISK-6301.

(70 degrees C or 100 degrees C, 22Hr, 25% of
compression rate)

(6) Injection moulding : Nissei resin FS-75
N-type injection-molding-machine use

It is * with required since it is completely filled
with injection pressure in metallic mould for
cooling 30 seconds for 220 degrees C of
forming hot spring, 50 degrees C of
metallic-mould hot spring, and ejection 10
seconds minimum filling-pressure plus
2.5kg/cm², and a metallic-mould shape of 150
mm 90 mm * 2 mm pin "gedo" are used.

(7) Feeling of stickiness

射出成形品について以下の方法を実施

直接指で触れ以下のように判定した。

○：ベタツキ感がなく、良好な感触

△：ベタツキ感が若干感じられる

×：ベタツキ感がかなり感じられる

(8) 軟化剤ブリード

2×90×150mmの射出形成平板より29mmφの円板状試験片6ヶを打抜き、この円板を6枚重ねる際、中央に50×50mmの市販のコピー紙をはさみ込む。この試料に、圧縮永久歪の測定治具（JISK6301）を用いて25%の歪をかけ、70℃、22hr状態調整を行ったあと、コピー紙を取り出し紙への軟化剤の滲み出しを観察した。判定は以下のとおり

○：軟化剤の滲み出しがほとんど観察されない

△：軟化剤の滲み出しが若干観察される

×：軟化剤の滲み出しが多く観察される

【0041】

実施例－1

It enforces the following method about injection molded products.

The finger described directly and it judged as follows.

CIRCLE: There is no feeling of a stickiness and it is a good feel.

TRIANGLE: A feeling of a stickiness is sensed a little.

*: feeling of stickiness is sensed considerably.

(8) Softener bleeding

When piercing six disc-shaped test pieces of 29mm(phi) and accumulating six sheets of this disc from a 2*90*150 mm ejection formation flat plate, it inserts the copy paper of 50*50 mm marketing in a center.

After having used the measuring tool (JISK6301) of the compressive permanent set for this sample, applying 25% of distortion and performing 70 degrees C and 22hr state adjustment, it took out copy paper and observed the ooze of the softener to paper.

An evaluation is as follows.

CIRCLE: The ooze of a softener is hardly observed.

TRIANGLE: The ooze of a softener is observed a little.

*: many oozes of softener are observed.

[0041]

Example-1

第1工程

粘度：242、プロピレン含量：28%、ヨウ素価12のEPDM (EPDM-1とする。)のヘキサン溶液中にEPDM100重量部当たり、鉱物油系軟化剤として出光興産、ダイアナプロセスオイルPW380 (軟化剤-1とする。)を100重量部添加し、その後スチームストリッピングで脱溶媒して油展EPDMを作成した。この油展EPDM228重量部と、数平均分子量31,000のポリスチレンブロックA、数平均分子量180,000の完全水添ブタジエンブロック共重合体BからなるA-B-A構造を有するブロック共重合体 (SEBSとする) 100重量部、メルトフロレート (JIS K7210準拠、230℃) が3つのプロピレン-ブテン共重合体 (ブテン含量：23%、PP-1とする。) 28重量部、及びN, N-m-メタフェニレンビスマレイミド 2.9重量部とをバンバリーミキサーで170~200℃、7分間混練した後、押出機を用いてペレット状マスターバッチを作成した。次いでマスターバッチ100重量部当たり0.24重量部で2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン (パーオキド-1とする。)をヘンシェルミキサーを

1st process

Into the hexane solution which has viscosity: 242, propylene content: 28%, EPDM of the iodine number 12 (referred to as EPDM-1), it added 100-weight-part of Diana-Process-Oil PW380 made by Idemitsu Kosan (referred to as softener-1) as a mineral-oil type softener per 100 weight parts of EPDM.

After that, it carried out desolvent by the steam stripping, and created the oil extended EPDM.

By a Banbury mixer for 7 minutes at 170 - 200 degrees C, it kneaded 228 weight-parts of this oil extended EPDM, 100 weight-parts of block copolymers (referred to as SEBS) which have A-B-A structure which consists of the polystyrene block A which number average molecular weight is 31,000, and full hydrogenation butadiene block-copolymer B which number average molecular weight is 180,000, 28 weight-parts of propylene-butene copolymers (butene content: 23%, referred to as PP-1) which has three melt flow rates (JIS K7210 compliance, 230 degrees C), and 2.9 weight-parts of N,N-m- metaphenylene bismaleimides. After that, it created the pellet-type masterbatch using the extruder.

Subsequently, it performed the uniform blend operation for 0.24 weight-part of the 2,5-dimethyl- 2,5- di (t-butylperoxy) hexane (referred as "paokiido"- 1) per 100 weight parts of the masterbatch using the Henschel mixer.

It pelletized this blended material by performing the dynamic heat processing for 70 seconds at 250-degree-C +/-10 degree C using the biaxial mixing extruder with which strong mixing power is acquired.

用いて均一ブレンド操作を行った。このブレンド物を強混練力の得られる２軸混練押出機を用い、 $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ で７０秒間動的熱処理を行い、ペレット化した。

【 0 0 4 2 】

第２工程

第１工程で得られた部分架橋物、メルトフローレートが７のプロピレンーエチレンランダム共重合体（エチレン含量４．７、PP-２とする。）、及び鉱物油系軟化剤として出光興産ダイアナプロセスオイルPW90（軟化剤-２とする。）を帯電防止剤としてステアリン酸モノグリセライド（帯電防止剤-１とする。）を滑剤としてエルカ酸アミド（滑剤-１とする。）をそれぞれ表-１に表す比率でバンバリーミキサーを用いて混練し、さらに押出機を用いてペレット化した。この組成物を用いて射出成形を行ない、その射出成形品を使用して物性の評価を行なった。その結果を第１表に示す。

【 0 0 4 3 】

実施例-２

第１工程

実施例-１に於て、SEBSを５０重量部用いた以外は、実施例-１と同じ。

第２工程

[0042]

2nd process

It kneaded the partially-crosslinked material obtained in 1st process, the propylene-ethylene random copolymers (ethylene content 4.7, and referred to as the PP-2) which melt flow rate was 7, Idemitsu Kosan Diana-Process-Oil PW90 (referred to as softener-2) as a mineral-oil type softener, a stearic-acid monoglyceride (referred to as antistatic-agent-1) as an antistatic agent, an erucic-acid amido (referred to as lubricating-agent-1) as a lubricating agent by respectively using a Banbury mixer at the ratio shown in Table-1, furthermore, it pelletized using the extruder.

It performed injection moulding using this composition, and evaluated its physical property using those injection molded products.

The result is shown in Table 1.

[0043]

Example-2

1st process

It is the same as Example-1 in Example-1 except having used 50 weight-parts of SEBS(s).

2nd process

第1工程で得られた部分架橋物、SEPS、PP-2、及び軟化剤-2を表-1に示す比率で混練した他は、実施例-1と同じ。

It mulled the partial crosslinked material obtained in 1st process, SEPS, PP-2, and softener-2 by the ratio shown in table-1, and also is the same as Example-1.

【0044】

実施例-3

[0044]

Example-3

第1工程

1st process

実施例-2に於て、水添ブロック共重合体としてSEBSの替わりに(株)クラレ社製のセプトン2006(SEPSとする)を20重量部用いた以外は、実施例-2と同じ。

It is the same as Example-2 in Example-2 except having used 20 weight-parts of Kuraray Septons 2006 (referred to as SEPS) instead of SEBS as a hydrogenated block copolymer.

第2工程

2nd process

実施例-2に於て用いたSEPSを80重量部とした以外は、実施例-2と同じ。実施例-2～3の結果を第1表に示す。

Except SEPS used in Example-2 having been 80 weight-parts, it is the same as Example-2. The result of Example- 2-3 is shown in Table 1.

【0045】

比較例-1

[0045]

Comparative Example-1

第1工程

1st process

実施例-1に於いてSEBSおよびSEPSを添加しなかった以外は、実施例-1と同じ。

Except not having added SEBS and SEPS in Example-1, it is the same as Example-1.

第2工程

2nd process

バンバリーミキサーで混練する際に、第1工程で得られた部分架橋物、SEPS、PP-2、軟化剤-2を表-2に示す比率で混練した他は、実施例-1と

When mulling by a Banbury mixer, it mulled the partial crosslinked material obtained in 1st process, SEPS, PP-2, and softener-2 by the ratio shown in table-2, and also it is the same as Example-1.

同じ。

【0046】

比較例－2

比較例－1に於て、SEPSの代わりにSEBSを用いた他は、比較例－1に同じ。比較例－1、2の結果を表－1に示す。

[0046]

Comparative Example-2

In Comparative Example-1, it used SEBS instead of SEPS, and also is the same as Comparative Example-1.

The result of Comparative Example-1 and 2 is shown in table-1.

【0047】

実施例－4

日精樹脂工業（株）製、FS160S25SEN型2色射出成形機を用いて複合成形体（図－1，2）を作成した。具体的にはまず230℃でポリプロピレン（住友化学工業（株）製、住友ノーブレンBPW5044E）で図－2中の1の部分成形し、次いで実施例3に示した材料を210℃で図－2中の2の部分成形した。得られた成形体は両層が完全に熱融着しており、軟質層表面の感触は柔軟でベトツキもなく良好であった。また、裏打ちされた樹脂層により荷重をかけても形状保持性は良好であった。

[0047]

Example-4

It created the composit compact (Fig. -1, 2) using the NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. make and a FS160 S25 SEN type 2 color injection molding machine.

It forms the part of one in figure-2 at 230 degrees C first specifically with polypropylene (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, Sumitomo Noblen BPW5044E), subsequently, it formed the part of two in figure-2 for the material shown in Example 3 at 210 degrees C.

Both layers are heat-fusing the obtained compact completely, the feel of the soft layer faceside was flexible, did not have a stickiness, either and was good.

Moreover, form retentivity was good even if it applied the load by the fleshed resin layer.

【0048】**【表1】****[0048]****[TABLE 1]**

| | | 実施例 1 | | 実施例 2 | | 実施例 3 | | 比較例 1 | | 比較例 2 | |
|-------------|----------------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | | 第一工程 | 第2工程 | 第一工程 | 第2工程 | 第一工程 | 第2工程 | 第一工程 | 第2工程 | 第一工程 | 第2工程 |
| SEBS | | 100 | | 50 | 50 | | | | | | 100 |
| SEPS | | | | | | 20 | 80 | | 100 | | |
| 油展EPDM | EPDM-1 | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | |
| | 軟化剤-1 | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | |
| PP-1 | | 28 | | 28 | | 28 | | 28 | | 28 | |
| PP-2 | | | 10 | | 10 | | 10 | | 10 | | 10 |
| PP-3 | | | | | | | | | | | |
| 軟化剤-2 | | | 150 | | 150 | | 150 | | 150 | | 150 |
| パーオキサイド-1 | | 0.84 | | 0.84 | | 0.84 | | 0.84 | | 0.84 | |
| 架橋助剤-1 | | 2.9 | | 2.9 | | 2.9 | | 2.9 | | 2.9 | |
| 帯電防止剤-1 | | | 0.78 | | 0.78 | | 0.78 | | 0.78 | | 0.78 |
| 滑剤-1 | | | 0.36 | | 0.36 | | 0.36 | | 0.36 | | 0.36 |
| 混練機 | | 二軸 Extr. | バンバリー ミキサー | 二軸 Extr. | バンバリー ミキサー | 二軸 Extr. | バンバリー ミキサー | 二軸 Extr. | バンバリー ミキサー | 二軸 Extr. | バンバリー ミキサー |
| 硬度ショアーA | | 32 | | 32 | | 34 | | 35 | | 37 | |
| 引張 | 破断点強度(kg/cm ²) | 50 | | 45 | | 42 | | 35 | | 36 | |
| | 破断点伸び(%) | 720 | | 650 | | 620 | | 570 | | 670 | |
| 圧縮永久歪70℃(%) | | 29 | | 28 | | 29 | | 29 | | 29 | |
| ベタツキ感 指触 | | △ | | ○ | | ○ | | ○ | | ○ | |
| 軟化剤ブリード | | ○ | | ○ | | ○ | | ○ | | ○ | |

実験例 1: Example 1

実験例 2: Example 2

実験例 3: Example 3

比較例 1: Comparative Example 1

比較例 2: Comparative Example 2

第一工程: 1st process

第2工程: 2nd process

油展 EPDM: Oil-extended EPDM

軟化剤-1: Softener-1

軟化剤-2: Softener-2

パーオキサイド-1: Peroxide-1

帯電防止剤-1: Antistatic agent-1

滑剤-1: Lubricating agent-1

混練機: Kneader

二軸 Extr.: Twin-screw extruder

バンバリーミキサー: Banbury mixer

硬度ショアーA: Hardness Shore A

引張: Drawing

破断点強度: Strength at break

破断点伸び: Elongation at break

圧縮永久歪 70℃: Compression permanent deformation 70 degrees C

ベタツキ感 指触: Feeling of stickiness Touch by finger

軟化剤ブリード: Softener bleeding

【 0 0 4 9 】**[0049]****【発明の効果】**

以上説明したとおり、本発明により、TPEとしてショアA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、軟化剤のブリード等の問題がなく、さらに機械的強度のより優れた熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を用いた複合成形体を提供することができた。

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

By this invention, it is flexible in less than 45 abnormality by Shore A hardness as TPE, and there are no problems, such as bleeding of a feeling of a stickiness and a softener, as demonstrated above.

Furthermore, it was able to offer the thermoplastic-resin composition superior to that of the mechanical strength, and the composite compact using this thermoplastic-resin composition.

【図面の簡単な説明】**[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]****【図 1】**

実施例-4にて作成した複合成形体の外観を示す図である。

[FIG. 1]

It is a figure showing the appearance of the composite compact created in Example-4.

【図 2】

図1におけるA-B断面図である。

[FIG. 2]

It is A-B sectional drawing in FIG. 1.

【図 1】**[FIG. 1]**

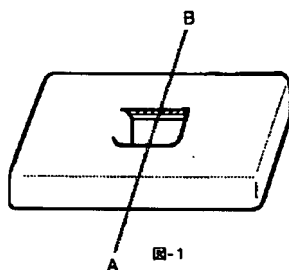
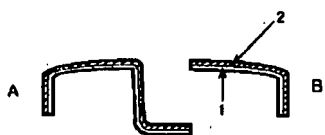


图-1: Figure-1

【图 2】

[FIG. 2]



- 1: Formed with polypropylene at 210 degrees C
- 2: Formed with the material shown in Example 3 at 210 degrees C

PCT/JP03/02222

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

REC'D 24 APR 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-055388

[ST.10/C]:

[JP2002-055388]

出 願 人

Applicant(s):

旭化成株式会社

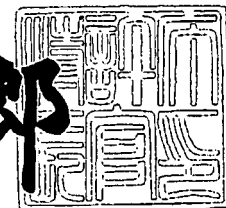
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月14日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3016104

【書類名】 特許願

【整理番号】 14P219

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 53/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社
会社内

【氏名】 笹川 雅弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社
会社内

【氏名】 高山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社
会社内

【氏名】 佐々木 茂

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社
会社内

【氏名】 久末 隆寛

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-325476

【出願日】 平成13年10月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048596

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビニル芳香族化合物含有水添共重合体及びその重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなり、下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物であって、

① $S-H$

② $S-H-S$

③ $(S-H)_m-X$

④ $(S-H)_n-X-(H)_p$

(ここで、 S は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、 H はビニル芳香族化合物重合体ブロックである。 m は2以上の整数であり、 n 及び p は1以上の整数である。 X はカップリング剤残基を示す。)

(1) ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%越え、90重量%未満、

(2) H の含有量が共重合体中の10～40重量%、

(3) 重量平均分子量が10万を越え50万未満、

(4) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の85%以上が水添されている

ことを特徴とする水添共重合体。

【請求項 2】 官能基を有する原子団が結合していることを特徴とする請求項1に記載の水添共重合体。

【請求項 3】 水添共重合体の分子量分布が1.5～5.0であることを特徴とする請求項1または2に記載の水添共重合体。

【請求項 4】 (a) 請求項1 から3のいずれかに記載の水添共重合体 1～99重量部、(b) 熱可塑性樹脂および/またはゴム状重合体 99～1重量部、からなる重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、取り扱い性(耐ブロッキング性)が良好で、且つ反発弾性と耐傷付

き性に優れ、さらに他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた組成物を提供するビニル芳香族化合物含有水添共重合体及び該水添共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体は重合体中に不飽和二重結合を有するため、熱安定性、耐候性、耐オゾン性が劣る。そのため、その不飽和二重結合を水素添加してそれらを改善する方法が古くから知られている。例えば、特開昭56-30447号公報、特開平2-36244号公報などに開示されている。

一方、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体の水素添加物は、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、プラスチック改質、粘接着剤、自動車部品や医療器具等の分野で広く利用されている。近年、かかる特性に似た特性を共役ジエン化合物とビニル芳香族炭化水素からなるランダム共重合体で発現させる試みがなされている。

【0003】

例えば、特開平2-158643号公報には、ビニル芳香族炭化水素含有量が3～50重量%のランダム共重合体であって、分子量分布 (M_w/M_n) が10以下であり、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合量が10～90%である共重合体を水素添加した水添ジエン系共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。また、特開平6-287365号公報には、ビニル芳香族炭化水素含有量が5～60重量%のランダム共重合体であって、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合量が60%以上である共重合体を水素添加した水添ジエン系共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。

しかしながら、ここに開示されている水添ジエン系共重合体は取り扱い性に劣り、共重合体自身で使用する場合にブロッキングしてしまうという問題が生じている。また、塩化ビニル樹脂が使われているような用途に展開する場合、反発弾性や耐傷付き性といった特性を改良する必要があった。また、各種熱可塑性樹脂

あるいはゴム状物質と組み合わせて使用する場合、更に高度の機械的強度や成形加工性を有するランダム共重合体の水添重合体が要求されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、取り扱い性（耐ブロッキング性）が良好で、且つ反発弾性と耐傷付き性に優れた水添共重合体を提供することにある。さらに本発明の目的は、該水添共重合体を他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは特定の構造と特定のビニル芳香族化合物含有量を有し、しかもビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が特定の範囲にある共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の水素添加物が上記課題を効果的に解決することを見だし本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち本発明は、

共役ジエンとビニル芳香族化合物からなり、下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物であって、

① $S-H$

② $S-H-S$

③ $(S-H)_m-X$

④ $(S-H)_n-X-(H)_p$

（ここで、 S は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、 H はビニル芳香族化合物重合体ブロックである。 m は2以上の整数であり、 n 及び p は1以上の整数である。 X はカップリング剤残基を示す。）

(1) ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%越え、90重量%未満、

(2) H の含有量が共重合体中の10～40重量%、

(3) 重量平均分子量が10万を越え50万未満、

(4) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の85%以上が水添されている

ことを特徴とする水添共重合体を、あるいはその変性水添共重合体を提供するものである。また、本発明は、該水添共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体からなる重合体組成物を提供するものである。

【0007】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の水添共重合体は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなり、上記①～④の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である。

本発明において、水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は60重量%越え、90重量%未満、好ましくは62～88重量%、更に好ましくは64～86重量%である。ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%以下の場合、耐ブロッキング性が悪く、取り扱い性の点で好ましくなく、また耐傷付き性も劣ったものとなる。また、90重量%以上の場合、反発弾性が悪化するだけでなく、樹脂組成物とした場合、耐衝撃性が改良できない。尚本発明において、水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は、水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

【0008】

本発明の水添共重合体において、ビニル芳香族化合物重合体ブロックHの含有量は共重合体中の10～40重量%、好ましくは13～37重量%、更に好ましくは15～35重量%である。ビニル芳香族化合物重合体ブロックHの含有量が10重量%未満の場合には耐ブロッキング性に劣るだけでなく、反発弾性の低い共重合体となる。また、40重量%を超える場合は耐傷付き性が劣るため好ましくない。ビニル芳香族化合物重合体ブロックHの含有量の測定は、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキシドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 429 (1946)に記載の方法)により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量(但し平均重合度が約30以下のビニ

ル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている)を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量(重量%)

$$= (\text{水素添加前の共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック重量} / \text{水素添加前の共重合体の重量}) \times 100$$

【0009】

尚、本発明において水添共重合体におけるビニル芳香族化合物のブロック率(該ブロック率とは、該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロック量の割合をいう)は、50重量%未満が好ましく、20重量%以下であると、より柔軟性に優れた共重合体あるいは組成物が得られる。

本発明の水添共重合体の重量平均分子量は10万を越え50万未満、好ましくは13万~40万、更に好ましくは15万~30万である。重量平均分子量が10万以下の場合には耐ブロッキング性、反発弾性、耐傷付き性に劣り。また、50万以上の場合には成形加工性に劣るため好ましくない。本発明において、分子量分布は、1.5~5.0が好ましく、より好ましくは1.6~4.5、更に好ましくは1.8~4であることが推奨される。分子量分布が1.5未満の場合は、成形加工性が劣る傾向がみられる。

【0010】

本発明の水添共重合体は共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の85%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上、特に好ましくは95%以上が水添されている。水添率が85%未満の場合は、水添共重合体の耐ブロッキング性と耐傷付き性が劣る。

本発明において、ビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置(NMR)等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合量は、赤外分光光度計(例えば、ハンブトン法)や核磁気共鳴装置(NMR)等を用い

て知ることができる。また、水添共重合体の水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて知ることができる。また、本発明において、水添共重合体の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して求めた重量平均分子量である。水添共重合体の分子量分布は、同様に GPC による測定から求めることができる。

【0011】

本発明において共役ジエンは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン (イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。上記一般式において、ランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また、mは2以上、好ましくは2~10の整数であり、n及びpは1以上、好ましくは1~10の整数である。本発明の水添共重合体は、上記一般式で表される構造を有する共重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。

【0012】

本発明において、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分のミクロ構造 (シス、トランス、ビニルの比率) は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般的に共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量は5~80%、好ましくは1

0～60%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1，3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量は一般に3～75%、好ましくは5～60%であることが推奨される。

なお、本発明においては、1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量（但し、共役ジエンとして1，3-ブタジエンを使用した場合には、1，2-ビニル結合量）を以後ビニル結合量と呼ぶ。

【0013】

また、本発明において、水素添加前の共重合体鎖中におけるビニル結合量の最大値と最小値との差が10%未満、好ましくは8%以下、更に好ましくは6%以下であることが水添共重合体の反発弾性等の点で推奨される。共重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパ状に分布していても良い。ここで、ビニル結合量の最大値と最小値との差とは、重合条件、すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度で決定されるビニル結合量の最大値と最小値との差である。共役ジエン重合体鎖中のビニル結合量の最大値と最小値との差は、例えば共役ジエン重合体の製造時の重合温度によって制御することができる。第3級アミン化合物またはエーテル化合物のようなビニル量調整剤の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合量は、重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体はビニル結合が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体は、初期（低温で重合）が高ビニル結合量、後半（高温で重合）が低ビニル結合量といった具合にビニル結合量に差のある重合体となる。

【0014】

本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素である。

【0015】

また、開始剤としては、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。さらに、米国特許5,708,092号明細書に開示されている1-(t-ブトキシ)プロピルリチウムおよびその溶解性改善のために1~数分子のイソプレンモノマーを挿入したリチウム化合物、英国特許2,241,239号明細書に開示されている1-(t-ブチルジメチルシロキシ)ヘキシルリチウム等のシロキシ基含有アルキルリチウム、米国特許5,527,753号明細書に開示されているアミノ基含有アルキルリチウム、ジイソプロピルアミドリチウムおよびヘキサメチルジシラジドリチウム等のアミノリチウム類も使用することができる。

【0016】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合(1,2または3,4結合)量の調整や共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第3級アミン化合物としては一般式 $R^1R^2R^3N$ (ただし R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1から20の炭化水素基または第3級アミノ基を有する炭化水素基である)の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、

N, N-ジメチルアニリン、N-エチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルエチレントリアミン、N, N'-ジオクチル-p-フェニレンジアミン等である。

【0017】

またエーテル化合物としては、直鎖上エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖上エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

【0018】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布を好ましい適正範囲に調整する上で連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに充分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

【0019】

本発明において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことができる。2官能カップリング剤としては公知のものいずれでも良く、特に限定されない。例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。また、3官能以上の多官能カップリング剤としては公知のものいずれでも良く、特に限定されない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA、1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素およびこれらの臭素化物等、一般式 $R_{4-n}SnX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等も使用できる。

【0020】

本発明において、共重合体として重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に官能基含有原子団が結合した末端変性共重合体を使用することができる。官能基含有原子団としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。末端変性共重合体は、共重合体の重合終了時にこれらの官能基含有原子団を有す

る化合物を反応させることにより得られる。官能基含有原子団を有する化合物としては、具体的には、特公平4-39495号公報に記載された末端変性処理剤を使用できる。

【0021】

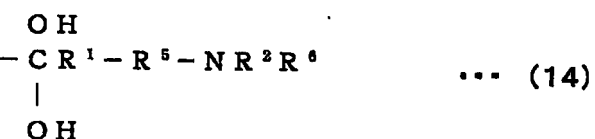
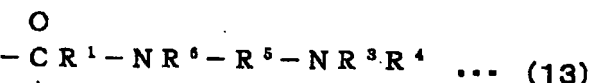
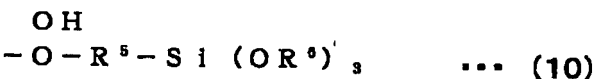
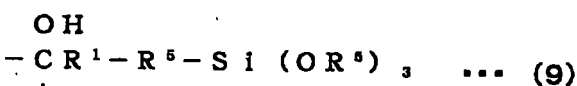
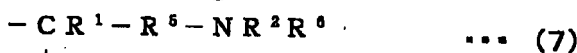
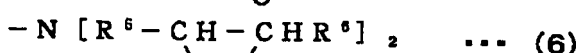
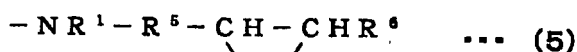
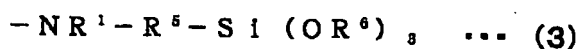
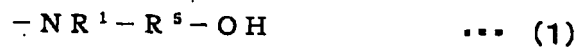
本発明の第2の発明である変性水添共重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性水添共重合体が好ましい。かかる変性水添共重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に、官能基含有の変性剤を付加反応させることにより、共重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性物（以後、変性共重合体と呼ぶ）に水素を添加することにより得ることができる。変性共重合体を得る他の方法として、リビング末端を有さない共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した共重合体に官能基含有の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添共重合体を得ることもできる。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

【0022】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団として好ましい原子団は、下記一般式で示されるものから選ばれる原子団が上げられる。

【0023】

【化1】



(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 R^5 は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基

から選ばれる官能基を有する炭素数 1~48 の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$ の炭化水素基、及び R^5 の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 R^6 は水素又は炭素数 1~8 のアルキル基)

【0024】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性水添共重合体を得るために使用される変性剤としては、下記のものが上げられる。

【0025】

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロ

ビル) ジブトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジフェノキシシラン、
 ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルメトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルエトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラン、トリス (γ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス (γ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス (γ -メタクリロキシプロピル) メトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-エチルジメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-エチルジエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジプロポキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジブトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジフェノキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジエチルエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルプロポキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルブトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルフェノキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジエチルメトキシシラン、 β - (3, 4-

エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が上げられる。

【0026】

有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が結合している変性共重合体を得られる。

上記で得られた共重合体を水素添加することにより、本発明の水添共重合体を得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラー型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および/または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【0027】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム

化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等
があげられる。

【0028】

本発明において、水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1から15MPa、好ましくは0.2から10MPa、更に好ましくは0.3から5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

上記のようにして得られた水添共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、水添共重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明の水添共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

【0029】

本発明の未変性の水添共重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物で変性することができる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスクロ〔2,2,1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添重合体100重量部当たり、一般に0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

本発明の水添共重合体は、(a)水添共重合体1～99重量部、好ましくは2～90重量部、更に好ましくは5～70重量部と(b)熱可塑性樹脂及び/ゴム状重合体99～1重量部、好ましくは98～10重量部、更に好ましくは95～

30重量部を組み合わせることで各種成形材料に適した組成物を得ることができる。

本発明の水添共重合体と熱可塑性樹脂をブレンドした場合、耐衝撃性や成形加工性に優れた組成物が得られる。

【0030】

熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂（MBS）、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、エチレン-ノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50重量%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6/ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテル



スルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、1,2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは5000~500万、更に好ましくは1万~100万である。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上を併用しても良い。

【0031】

また、本発明の水添共重合体とゴム状重合体をブレンドした場合、引張強度や伸び特性、成形加工性に優れた組成物が得られる。

ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物（但し本発明の水添共重合体とは異なる）、イソプレングム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレングム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレングム、エピクロロヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。

【0032】

また、本発明の水添共重合体は熱可塑性樹脂とゴム状重合体との3成分の組成物としても用いることが可能である。

本発明の水添共重合体及び該水添共重合体と熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重

合体との組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ペヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明の重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による溶融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。

本発明の水添共重合体、水添共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物は、そのまま或いは各種添加剤を配合した組成物として、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、不織布や繊維状の成形品等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材、履物用素材、粘・接着剤用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。

例えば、自動車部品の具体例としては、サイドモール、グロメット、ノブ、ウェザーストリップ、窓枠とそのシーリング材、アームレスト、ドアグリップ、インストルメントパネル、バンパー等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

① 共重合体の特性

1) スチレン含有量

水添前の共重合体を用い、紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を使用して測定した。

2) ポリスチレンブロック含有量

水添前の共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法で測定した。

3) 水添前の共重合体のビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

【 0 0 3 5 】

4) 水添共重合体の分子量及び分子量分布

GPC〔装置は、ウォーターズ製〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比（クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める）から求めた平均分子量をいう。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比である。

【 0 0 3 6 】

② 水添共重合体の物性

5) 水添共重合体の反発弾性

BS 903のダンロップ反発弾性試験に準拠して、圧縮試験片の反発弾性を測定した。

測定温度は、23℃で行った。

6) 水添共重合体の耐傷付き性

J I S K 5 4 0 0 の鉛筆引っかき試験に準拠して、圧縮試験片の耐傷付き性を測定した。硬度 H B の鉛筆を使用し、試料を引っかいた後の状態を目視で判定した。尚、測定温度は23℃、荷重は200 gで行った。＜判定基準は、下記＞

結果 判定基準

- ◎ : 傷が残らない
- △ : 傷が僅かに残る
- × : 傷がはっきり残る

【0037】

7) 水添共重合体の耐ブロッキング性

直径 5 c m の金属円筒に、同じ形状のサンプルペレット 6 0 g を入れ、上から重り (1 . 1 6 0 g) をのせた。この状態で、2 0 時間、4 2 ℃ に加温したギヤオープン中に置いた。加温後、円筒を取り外し、ペレットの付着状態を観察し、ブロッキング性の良否を判断した。尚、各サンプルは、1 5 0 0 p p m 相当のステアリン酸カルシウムを添加した上で、

評価を行った。＜判定基準は、下記＞

結果 判定基準

- ◎ : ほぐれる 3 粒以上付いている割合が 5 0 % 未満
- △ : ほぐれる 3 粒以上付いている割合が 5 0 % 以上
- × : 固まってほぐれない

【0038】

③ 水添共重合体組成物の物性

I. 熱可塑性樹脂組成物

熱可塑性樹脂と水添共重合体、あるいは熱可塑性樹脂を二軸押出機 (P C M 3 0) で混練し、ペレット化することにより組成物を得た。押出条件は、シリンダー温度 3 0 0 ℃、スクリー回転数 1 5 0 r p m であった。

使用した各成分を下記に示す。

* 熱可塑性樹脂

・PPE (2, 6-キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度0.43のポリフェニレンエーテル)

・HI-PS<高耐衝撃性ポリスチレン>(475D:A&M(株)製)

8) 耐衝撃性

JIS K7110に準拠して、射出成形試験片のアイソット衝撃強度(ノッチ付き)を測定した。測定温度は、23℃で行った。

9) 加工特性

射出成形した成形品の外観を下記の評価基準に従って目視評価した。

○: 射出成形品の外観良好

△: 射出成形品の表面にフローマークを有する

【0039】

II. ゴム状重合体組成物

水添共重合体とゴム状重合体を二軸押出機(PCM30)で混練し、ペレット化することにより組成物を得た。押出条件は、シリンダー温度230℃、スクリー回転数300rpmであった。

使用した成分を下記に示す。

* ゴム状重合体

・SEBS<スチレンブタジエンブロック共重合体の水素添加物>(タフテックH122.1:旭化成(株)製)

10) 引張特性(引張強度と伸び)

JIS K6251に準拠して測定した。

また、水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

【0040】

【実施例】

実施例1

内容積が 10 L、 $L/D=4$ の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を 2 基使用して連続重合を行った。1 基目の反応器の底部から、ブタジエン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 4.51 L/hr の供給速度で、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 5.97 L/hr の供給速度で、また *n*-ブチルリチウムをモノマー 100 g に対して 0.077 g になるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を 2.0 L/hr の供給速度で、更に N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.44 モルになるような供給速度でそれぞれ供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約 88℃、反応器の上部付近の温度は約 90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は、約 45 分であり、ブタジエンの転化率はほぼ 100%、スチレンの転化率は 99%であった。

【0041】

1 基目から出たポリマー溶液を 2 基目の底部から供給、また同時に、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 2.38 L/hr の供給速度で 2 基目の底部に供給し、90℃で連続重合した。2 基目出口でのスチレンの転化率は 98%であった。

連続重合で得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は 67 重量%、ポリスチレンブロック含有量が 20 重量%、ブタジエン部のビニル結合量は、14 重量%であった。

次に、連続重合で得られたポリマーに、上記水添触媒をポリマー 100 重量部当たり Ti として 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水添反応を行った。

得られた水添重合体（ポリマー 1）の特性を表-1 に示した。

【0042】

実施例 2

1 基目と 2 基目に供給するスチレンの供給量を変える以外は、実施例 1 と同様の方法で連続重合を行い、その後実施例 1 と同様に水添反応を行った。得られた水添重合体（ポリマー 2）の特性を表-1 に示した。

実施例3

n-ブチルリチウムの供給量を変える以外は、実施例1と同様の方法で連続重合を行い、その後実施例1と同様に水添反応を行った。得られた水添重合体（ポリマー3）の特性を表-1に示した。

【0043】

比較例1

1基目と2基目に供給するスチレンの供給量を変える以外は、実施例1と同様の方法で連続重合を行い、その後実施例1と同様に水添反応を行った。得られた水添重合体（ポリマー4）の特性を表-1に示した。

比較例2

市販のスチレン-ブタジエンランダム共重合体であるアサプレン6500<日本エラストマー（株）製>をベースポリマーとし、実施例1と同様に水添反応を行った。得られた水添重合体（ポリマー5）の特性を表-1に示した。

【0044】

比較例3

1基目と2基目に供給するスチレンの供給量を変える以外は、実施例1と同様の方法で連続重合を行い、その後実施例1と同様に水添反応を行った。得られた水添重合体（ポリマー6）の特性を表-1に示した。

比較例4

n-ブチルリチウムの供給量を変える以外は、実施例1と同様の方法で連続重合を行い、その後実施例1と同様に水添反応を行った。得られた水添重合体（ポリマー7）の特性を表-1に示した。

比較例5

水素添加率を80%に調整する以外実施例1と同様の方法で水添重合体（ポリマー8）を得て、その特性を表-1に示した。

【0045】

実施例4及び比較例6～8

表-2に示した配合量の重合体組成物を作製し、射出成形品の物性を測定し、その結果を表-2に示した。



実施例 5

ポリマー 1 の水添共重合体 7 0 重量部とゴム状重合体<SEBS>3 0 重量部の重合体組成物を作製し、その圧縮成型品の引張特性を測定した。
引張強度 1 7 0 (Kg/cm²)、伸び 6 0 0 (%) と優れた性能を示した。

【 0 0 4 6 】

【表1】

表-1 水添共重合体の特性

| | サンプル番号 | 重合体の構造 | | | | | 重合体の物性 | | |
|-------|--------|------------------|------------------------|-----------------|--------------|------------|-------------------|-------------|-------------------|
| | | スチレン含有量 (重量%) | ポリスチレンブロック 含有量(重量%) | ビニル結含量 (重量%) | 水素添加率 (%) | 分子量 (万) | 分子量分布 (Mw/Min) | 反発弾性 (%) | 耐傷付き性 耐ブロッキング性 |
| 実施例 1 | ポリマー-1 | 67 | 20 | 14 | 99 | 20.0 | 1.9 | 15 | ◎ |
| 実施例 2 | ポリマー-2 | 75 | 26 | 12 | 99 | 19.1 | 1.9 | 13 | ◎ |
| 実施例 3 | ポリマー-3 | 66 | 18 | 14 | 97 | 23.2 | 1.9 | 17 | ◎ |
| 比較例 1 | ポリマー-4 | 45 | 18 | 15 | 98 | 20.2 | 1.9 | 59 | × |
| 比較例 2 | ポリマー-5 | 65 | 8 | 15 | 97 | 18.5 | 1.1 | 3 | ◎ |
| 比較例 3 | ポリマー-6 | 91 | 25 | 12 | 98 | 21.4 | 1.9 | 2 | ◎ |
| 比較例 4 | ポリマー-7 | 66 | 19 | 14 | 99 | 7.5 | 1.8 | 7 | △ |
| 比較例 5 | ポリマー-8 | 65 | 20 | 14 | 80 | 20.4 | 1.9 | 13 | × |

【0047】

【表2】

表-2 重合体組成物の物性

| | 組成物の構成 | | | | | 組成物の物性 | |
|-------|--------|----------|--------|----------|--------------|----------|------|
| | 熱可塑性樹脂 | | 熱可塑性樹脂 | | 水添共重合体 種類 | 配合量(重量%) | 加工特性 |
| | 種類 | 配合量(重量%) | 種類 | 配合量(重量%) | | | |
| 実施例 4 | PPE | 50 | | — | ポリマー-1 | 50 | ○ |
| 比較例 6 | PPE | 50 | | — | ポリマー-5 | 50 | △ |
| 比較例 7 | PPE | 50 | | — | ポリマー-6 | 50 | ○ |
| 比較例 8 | PPE | 50 | HI-PS | 50 | | — | △ |

*: 破壊しなかった

【0048】

【発明の効果】



本発明の水添共重合体は、取り扱い性（耐ブロッキング性）が良好で、且つ反発弾性と耐傷付き性に優れる。さらに本発明の水添共重合体を他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした組成物は、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れる。これらの特徴を生かして、射出成形、押出成形などによって各種形状の成型品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 取り扱い性（耐ブロッキング性）、反発弾性及び耐傷付き性に優れ、さらに他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた成型品の入手を可能とする水添共重合体を提供すること。

【解決手段】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなり、下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物であって、

- ① $S-H$
- ② $S-H-S$
- ③ $(S-H)_m-X$
- ④ $(S-H)_n-X-(H)_p$

（ここで、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロックである。mは2以上の整数であり、n及びpは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。）

- (1) ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%越え、90重量%未満、
- (2) Hの含有量が共重合体中の10～40重量%、
- (3) 重量平均分子量が10万を越え50万未満、
- (4) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の85%以上が水添されていることを特徴とする水添共重合体、又は該水添共重合体（1～99重量部）と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体（99～1重量部）からなる重合体組成物。

【選択図】 なし



特2002-055388

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-055388 |
| 受付番号 | 50200287152 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年 3月 6日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-----------|----------------------------------|
| 【提出日】 | 平成14年 3月 1日 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000000033 |
| 【住所又は居所】 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 【氏名又は名称】 | 旭化成株式会社 |
| 【代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100108693 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル |
| 【氏名又は名称】 | 鳴井 義夫 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100068238 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 清水 猛 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100095902 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 伊藤 穰 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100103436 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 武井 英夫 |

次頁無



特2002-055388

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

| | |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 2001年 1月 4日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成株式会社 |